

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07070764 A**

(43) Date of publication of application: **14.03.95**

(51) Int. Cl.

**C23C 30/00**  
**C23C 26/00**  
**H01M 8/02**

(21) Application number: **05228746**

(22) Date of filing: **14.09.93**

(30) Priority: **14.09.92 JP 04245275**  
**25.06.93 JP 05154922**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(72) Inventor: **TATEISHI HIROSHI**  
**IMAI KIYOSHI**  
**AKASAKA YOSHIHIRO**  
**OZU HIDEYUKI**  
**NAKAGAWA KAZUAKI**

**(54) STAINLESS STEEL MEMBER, SEPARATOR FOR  
USED CARBONATE FUEL CELL AND  
PRODUCTION OF STAINLESS STEEL MEMBER**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To effectively utilize for such as an edge seal of a fused carbonate fuel cell by forming an Al layer on the surface of a Cr containing stainless steel base material and furthermore applying a specific heat treatment to deposit a Cr containing granular heterogeneous phase in a regular alloy of Al and structural components of the base material on the surface of the base material.

**CONSTITUTION:** A corrosion resistant layer made by depositing the Cr containing granular heterogeneous phase in the regular alloy of Al and the structural components of the base material and having uniform composition and crystal structure is formed by forming the Al layer on the surface of the base material made of the Cr containing stainless steel and heat treating in a non-oxidizing atmosphere at 670-840°C. As a result, the high corrosion resistance stainless steel member capable of effectively utilizing for such as an edge seal plate of fuel cell is obtained.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 7 0 7 6 4

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	30/00	B		
	26/00	L		
H 0 1 M	8/02	B 9444 - 4 K		
		S 9444 - 4 K		

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-228746

(22) 出願日 平成5年(1993)9月14日

(31) 優先権主張番号 特願平4-245275

(32) 優先日 平4(1992)9月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-154922

(32) 優先日 平5(1993)6月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 立石 浩史

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 今井 潔

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地  
株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 赤坂 芳浩

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 則近 憲佑

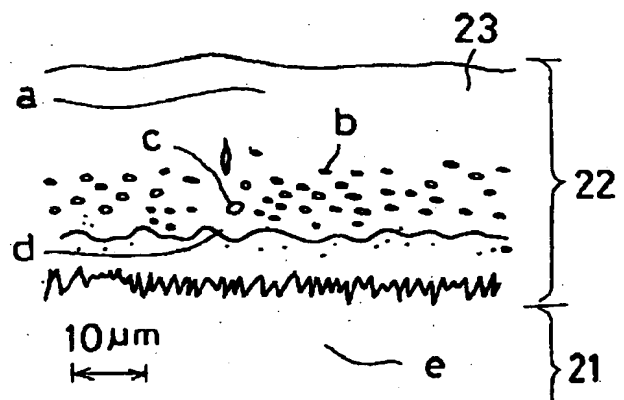
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ステンレス鋼部材、熔融炭酸塩型燃料電池用セパレータ、及びステンレス鋼部材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、表面に耐食性が形成され、優れた耐食性を有するステンレス鋼部材

【構成】 本発明は、クロムを含むステンレス鋼からなる基材と、前記基材表面に形成されアルミニウムと前記基材の構成元素の少なくとも一種からなる規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出された構成を有する耐食層とを具備することを特徴とするステンレス鋼部材である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロムを含むステンレス鋼からなる基材と、前記基材表面に形成されアルミニウムと前記基材の構成元素の少なくとも一種からなる規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出された構成を有する耐食層とを具備することを特徴とするステンレス鋼部材。

【請求項2】 クロムを含むステンレス鋼からなる基材と、前記基材の少なくとも電解質板周縁部と接する表面層にアルミニウムと前記ステンレス鋼の構成元素の少なくとも一種からなる規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出された構成を有する耐食層とを具備するエッジシール板を備えたことを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池用セパレータ。

【請求項3】 ステンレス鋼からなる基材の表面にアルミニウム層を形成する工程と、非酸化雰囲気中、670℃以上840℃以下の温度で熱処理することにより前記基材表面にアルミニウムと前記基材の構成成分との規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出された構成を有する耐食層を形成する工程を具備することを特徴とするステンレス鋼部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面に耐食層が形成されたステンレス鋼部材、熔融炭酸塩型燃料電池に電解質板と共に組み込まれ、前記電解質板と接する面に耐食層が形成されたエッジシール板を備える熔融炭酸塩型燃料電池用セパレータ、及びステンレス鋼部材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より各種の燃料電池が提案および実用化されている。中でも、熔融炭酸塩型燃料電池は高効率で、かつ燃料ガスとして石炭ガスが利用できるため、広く研究、開発がなされている。

【0003】 前記熔融炭酸塩型燃料電池は、例えば燃料極、酸化剤極、電解質板および集電板により構成された複数の単セルを積層し、これら単セル間にセパレータをそれぞれ配置して仕切った構造を有する。前記各セパレータは、前記電解質板の周縁部を挟むように配置された2枚のエッジシール板を備えている。前記エッジシール板は、前記電解質板の周縁部と接してウェットシールを形成し、前記単セルの発電部品を外部雰囲気からシールドする役目をなす。また、前記エッジシール板はそれぞれ前記電解質板の周縁部の挟持部においてスプリング部材により所定の面圧が両側から加えられることにより、前記ウェットシール性が確保されている。

【0004】 前記エッジシール板は、従来、比較的耐食性の優れたステンレス鋼から形成されている。ステンレス鋼の中でもSUS316、SUS316L、またはSUS310Sは特に耐食性が優れているため、汎用されている。

【0005】 しかしながら、前記電解質板の周縁部と接するエッジシール板は、腐食性の高い熔融炭酸塩に直接接している。このため、前記エッジシール板の材料であるステンレス鋼が激しく腐食する。その結果、腐食生成物により燃料極側のエッジシール板および酸化剤極側のエッジシール板の間の短絡が起こり、電池の長寿命化が妨げられるという問題があった。

【0006】 このようなことから、ステンレス鋼からなる基材の表面をアルミニウムで被覆し、900℃以上の温度で熱処理してアルミニウムを前記基材に拡散させて耐食層を形成することにより耐食性を改善したエッジシール板を作製することが行われている。しかしながら、前記耐食層には基材のステンレス鋼に達する亀裂が形成されるため、前記亀裂が達するステンレス鋼部分で腐食が進行して、電池の寿命に悪影響を与えるという問題があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、表面に耐食層が形成され、優れた耐食性を有するステンレス鋼部材を提供しようとするものである。本発明の別の目的は、電解質板と接する面に耐食層が形成され、優れた耐食性を有するエッジシール板を備える熔融炭酸塩型燃料電池用セパレータを提供しようとするものである。

【0008】 本発明の別の目的は、表面に耐食層が形成され、優れた耐食性を有するステンレス鋼部材を極めて簡単に製造することができる方法を提供しようとするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、クロムを含むステンレス鋼からなる基材；および前記基材表面に形成され、アルミニウムと前記基材の構成元素の少なくとも一種とからなる規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出された構成を有する耐食層；を具備するステンレス鋼部材が提供される。

【0010】 本発明によると、クロムを含むステンレス鋼からなる基材と、前記基材の少なくとも電解質板周縁部と接する表面層にアルミニウムと前記ステンレス鋼の構成元素の少なくとも一種からなる規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出された構成を有する耐食層とを具備するエッジシール板を備えたことを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池用セパレータが提供される。

【0011】 また、本発明によるとクロムを含むステンレス鋼からなる基材の表面にアルミニウム層を形成する工程；および非酸化性雰囲気中、670～840℃の温度で熱処理することにより前記基材表面にアルミニウムと前記基材の構成元素との規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出された構成を有する耐食層を形成する工程；を具備するステンレス鋼部材の製造方法が提供される。

【0012】 本発明に係わるステンレス鋼部材は、クロ

ムを含むステンレス鋼からなる基材；および前記基材表面に形成され、アルミニウムと前記基材の構成成分とからなる規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出された構成を有する耐食層；を具備する。

【0013】前記基材は、10～27重量%のクロム、0.1～30重量%のニッケル、0.08重量%以下のコバルト、2.0重量%以下のマンガン、1.5重量%以下のシリコン、残部鉄および0.1重量%以下の不可避免的不純物元素の組成を有するステンレス鋼からなる。前記ステンレス鋼は、必要に応じてモリブデン、ニオブ、チタン、ハフニウム、ボロンおよびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の元素を5重量%以下含むことを許容する。

【0014】前記規則合金とは、組成がほぼ均一であり、結晶構造が均一な合金を指し、例えばアルミニウムと前記基材の主要構成成分である鉄およびニッケルとを含むもの、またはアルミニウムと前記基材の主要構成成分である鉄、ニッケルおよびクロムとを含むものからなる。

【0015】前記粒状異種相は、15～60重量%のクロムを含み、残部が前記規則合金の構成元素であることが好ましい。ただし、前記粒状異種相の中のシリコン(Si)の量は5重量%以下に抑えることが好ましい。特に、前記粒状異種相はX線回折法で検出されるAl<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub>を含むことが好ましい。

【0016】前記粒状異種相は、0.5～15μmの粒径を有することが好ましい。前記粒状異種相の粒径を0.5μm未満にすると前記耐食層に前記基材表面に達する亀裂が生じるおそれがある。一方、前記粒状異種相の粒径が15μmを越えると前記耐食層に耐食性が不十分な箇所が生じるおそれがある。より好ましい前記粒状異種相の粒径は1.0～10μmである。

【0017】前記耐食層は、20～100μm、より好ましくは35～100μmの厚さを有することが望ましい。このような厚さを有する耐食層において、前記粒状異種相は前記基材と前記耐食層の界面から前記耐食層に向けて5～40μmの厚さの領域に分布されていることが好ましい。前記粒状異種相がAl<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub>を含む場合、前記粒状異種相は前記耐食層に前記界面と平行となるように連鎖状に分布することを許容する。

【0018】前述した本発明に係わるステンレス鋼部材は、例えば熔融炭酸塩型燃料電池に組込まれるエッジシール板に適用される。このようなエッジシール板を備えた熔融炭酸塩型燃料電池を図6を参照して次に説明する。図6は、複数の単セルを積層した構造を有する熔融炭酸塩型燃料電池のスタックの一部を示す断面図である。電解質板1は、燃料極2と酸化剤極3の間に配置されている。前記電解質板1は、多孔質体にアルカリ炭酸塩からなる電解質を含浸させることにより形成されている。凹凸を有する集電板4、5は、前記燃料極2および

酸化剤極3の前記電解質板1と反対側の面にそれぞれ配置されている。燃料ガス(H<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>)は、前記燃料極2と前記集電板4とで形成された流路6を流通する。酸化剤ガス(空気とCO<sub>2</sub>)は、前記酸化剤極3前記集電板5とで形成された流路7を流通する。前記電解質板1、燃料極2、酸化剤極3および集電板4、5により単セルを構成している。セパレータは、積層された複数の前記単セルの間に配置され、それら単セルを仕切りとして機能する。前記セパレータは、前記各流路6、7を分離するためのインターコネクタ8と、前記電解質板1の周縁部を挟むように配置された2枚のエッジシール板9、10とから構成されている。前記エッジシール板9、10は、前記電解質板1の周縁部と接してウェットシールを形成し、前記単セルの発電部品を外部雰囲気からシールドする役目をなす。また、前記エッジシール板9、10はそれぞれ前記電解質板1の周縁部の挟持部においてスプリング部材11、12により通常5kg/cm<sup>2</sup>以下の面圧が両側から加えられることにより、前記ウェットシール性が確保されている。

【0019】また、本発明に係わるステンレス鋼部材の製造方法は、クロムを含むステンレス鋼からなる基材の表面にアルミニウム層を形成する工程；および非酸化性雰囲気中、670～840℃の温度で熱処理することにより前記基材表面にアルミニウムと前記基材の構成元素との規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出された構成を有する耐食層を形成する工程；を具備する。

【0020】前記基材は、10～27重量%のクロム、0.1～30重量%のニッケル、0.08重量%以下のコバルト、2.0重量%以下のマンガン、1.5重量%以下のシリコン、残部鉄および0.1重量%以下の不可避免的不純物元素の組成を有するステンレス鋼からなる。前記ステンレス鋼は、必要に応じてモリブデン、ニオブ、チタン、ハフニウム、ボロンおよびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の元素を5重量%以下含むことを許容する。

【0021】前記アルミニウム層は、例えば前記基材表面にアルミニウム粉末およびバインダを含むスラリーを塗布し、前記バインダを除去することにより形成される。ここに用いるアルミニウム粉末は、例えば1～50μmの粒径を有することが望ましい。前記バインダとしては、例えばスチレン樹脂、またはポリビニルブチラールにフタル酸-n-ジブチルを添加したもの等を用いることができる。

【0022】前記アルミニウム層は、前記方法の他に、真空蒸着、スパッタ蒸着などの物理的蒸着法、または電気メッキ法等により前記基材表面に形成される。前記アルミニウム層は、スラリーを用いて形成する場合、100μm以上の厚さを有することが望ましい。ただし、形成された耐食層の亀裂発生を抑制する観点から、前記アルミニウム層の上限厚さは、1500μmにすることが

望ましい。

【0023】また、前記アルミニウム層は、物理蒸着や、電気メッキ等を用いた場合は $15\mu\text{m}$ 以上の厚さを有することが望ましい。また、形成された耐食層の亀裂発生を抑制する観点から上限厚さは $100\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0024】前記熱処理工程における非酸化性雰囲気としては、Ar、He、Neなどの不活性ガス、窒素ガス、または水素と不活性ガスもしくは窒素ガスとの混合ガス（還元性ガス）を用いることにより実現される。

【0025】前記熱処理工程での温度を規定したのは、次のような理由によるものである。前記熱処理温度を $670^\circ\text{C}$ 未満にすると、アルミニウムの前記基材への拡散が十分に進行せず、初期目的の耐食層を形成することが困難になる。一方、前記熱処理温度が $840^\circ\text{C}$ を越えると形成された耐食層に前記基材表面まで達する亀裂が生じる。また、耐食層に前述したクロムを含む異種相が生成し難くなる。より好ましい熱処理温度は、 $780\sim 820^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0026】前記熱処理工程は、その時間をH(h)、その温度をT(K)とした時、 $0.1\leq H\leq 0.02\times 10^{(3300/T)}$ の関係を満たすようになされることが好ましい。前記熱処理時間Hを $0.1\text{hr}$ 未満にすると前記基材表面全体に均一な耐食層を形成することが困難になる。一方、前記熱処理時間が $0.02\times 10^{(3300/T)}$ を越えると形成された耐食層に前記基材表面まで達する亀裂が生じ易くなる。

【0027】

【作用】本発明によれば、クロムを含むステンレス鋼からなる基材表面にアルミニウムと前記基材の構成元素の少なくとも一種とからなる規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出された構成を有する耐食層を形成することによって、耐食性の優れたステンレス鋼部材を提供できる。このような本発明に係わるステンレス鋼部材は、電解質板周縁部と接する腐食性の高い環境下で使用されるエッジシール板に有効に活用できる。その結果、前記エッジシール板を備えた熔融炭酸塩型燃料電池は長寿命化が図られる。また、本発明に係わるステンレス鋼部材は自動車用マフラーや燃焼触媒用担持体、耐熱性フィルタ等に有効に適用できる。

【0028】さらに本発明方法によれば、クロムを含むステンレス鋼からなる基材の表面にアルミニウム層を形成した後、非酸化性雰囲気中、特定の温度で熱処理する\*

\*ことにより前記基材表面にアルミニウムと前記基材の構成元素の少なくとも一種との規則合金にクロムを含む粒状異種相が析出され、基材表面に達する亀裂が存在しない耐食層を形成することによって、優れた耐食性を有するステンレス鋼部材を製造できる。

【0029】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

実施例1

10 平均径が $10\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末70重量%、スチレン系のバインダ30重量%をケトン系溶剤で分散させたアルミニウムスラリーを、厚さ $0.4\text{mm}$ のステンレス鋼(SUS316L)からなる薄板材の表面に一定量塗布した後、前記溶剤を揮散して厚さ $200\mu\text{m}$ のアルミニウム含有層を形成した。つづいて、薄板材を3%の水素を含むアルゴン雰囲気の中炉に設置し、 $490^\circ\text{C}$ の温度で12時間熱処理することにより前記アルミニウム含有層中のバインダを除去した。さらに、 $750^\circ\text{C}$ の温度まで昇温し、その温度にて5時間熱処理し、 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で炉冷することにより前記薄板材表面に厚さ $25\mu\text{m}$ の耐食層が形成されたステンレス鋼部材を製造した。

20 【0030】得られたステンレス鋼部材からレーザー法にて $10\text{cm}$ 角の複数の試料とを取り出した。前記試料のうちいくつかを常温硬化型の樹脂に埋め込んだ。残りの試料は、X線回折用試料としてマイクロカッターにて切り出し、X線回折により耐食層の組成を調べた。その結果、回折強度が一番強い規則合金として $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 構造野物質が検出された。

30 【0031】また、前記樹脂に埋め込んだ試料をマイクロカッターにて切り出し、切り出した面を研磨して断面観察用試料を作製した。図1は、ステンレス鋼薄板材上に形成された耐食層の断面図を示す。図1中の21は、ステンレス鋼薄板材、22は耐食層、23は $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 構造の規則合金である。さらに、前記耐食層の断面をX線マイクロアナライザーを用いて定量分析した。その結果を下記表1に示す。なお、表1中のa、b、c、d、eは図1のa、b、c、d、eの箇所の定量分析結果を示す。また、表1においてAl、Cr、Fe、NiおよびSiの合計が $100\text{wt}\%$ になるように表示した。

40 【0032】

【表1】

記号	a	b	c	d	e
Al (wt%)	61.9	50.5	30.7	57.9	0.0
Cr (wt%)	10.2	16.9	51.2	3.7	26.5
Fe (wt%)	19.9	27.0	17.2	37.2	54.2
Ni (wt%)	7.7	5.2	0.5	0.8	18.5
Si (wt%)	0.3	0.4	0.4	0.4	0.8

【0033】前記表1から明らかなように実施例1のステンレス鋼部材は、その表面に形成された耐食層には高濃度のシリコンが検出されなかった。また、図1に示すように耐食層22にはb及びcで示す箇所にクロムを多く含む0.5 $\mu$ m以上の大きさの異種相が析出され、亀裂が存在しなかった。この結果は、断面観察用試料の全体においても同じであった。

#### 【0034】実施例2

蒸着法を用いて厚さ25 $\mu$ mの金属アルミニウム層を厚さ0.3mmのステンレス鋼(SUS310S)からなる薄板材の表面に蒸着した。つづいて、前記薄板材を3%水素、残部アルゴンからなる雰囲気の中炉内に設置した後、800℃の温度にて10時間熱処理し、毎分1.5℃の速度で炉冷することにより前記薄板材表面に厚さ22 $\mu$ mの耐食層が形成されたステンレス鋼部材を製造した。

【0035】得られたステンレス鋼部材から実施例1と同様にX線回折用試料と断面観察用の試料を作製した。前記X線回折用試料からX線回折にて耐食層の組成を調べた。その結果、規則合金であるAl(Fe, Ni)とクロムを含む異種相であるAl<sub>18</sub>Cr<sub>5</sub>が検出された。

【0036】図2は、前記断面観察用試料の断面図を示す。図2中の24は、Al(Fe, Ni)からなる規則合金、25はCrを多く含む異種相のAl<sub>18</sub>Cr<sub>5</sub>である。図2から明らかなように実施例2のステンレス鋼部材の耐食層22の中には、亀裂が存在しないことがわかる。この結果は、断面観察用試料の全体においても同じであった。

#### 【0037】実施例3

蒸着法を用いて厚さ25 $\mu$ mの金属アルミニウム層を厚さ0.3mmのステンレス鋼(SUS310S)からなる薄板材の表面に蒸着した。つづいて、前記薄板材を3%水素、残部アルゴンからなる雰囲気の中炉内に設置した後、800℃の温度にて25時間熱処理し、毎分1.5℃の速度で炉冷することにより前記薄板材表面に厚さ37 $\mu$ mの耐食層が形成されたステンレス鋼部材を製造した。

【0038】得られたステンレス鋼部材から実施例1と同様にX線回折用試料と断面観察用試料を作製した。前記X線回折用試料からX線回折にて耐食層の組成を調べた。その結果、規則合金であるAl(Fe, Ni)は検出されたが、クロムを含む異種相はAl<sub>18</sub>Cr<sub>5</sub>が僅かに検出された程度であった。

【0039】また、実施例3の断面観察用試料の断面は前述した図2と類似した形態を示した。ただし、クロムを含む異種相はその大きさが実施例2の場合より小さくなっていた。また、実施例3のステンレス鋼部材は耐食層中に少数の亀裂が認められたが、前記亀裂は前記耐食層のみに存在し、前記薄板材表面に達していなかった。

#### 【0040】比較例1

蒸着法を用いて厚さ25 $\mu$ mの金属アルミニウム層を厚さ0.3mmのステンレス鋼(SUS310S)からなる薄板材の表面に蒸着した。つづいて、前記薄板材を3%水素、残部アルゴンからなる雰囲気の中炉内に設置した後、950℃の温度にて5時間熱処理し、毎分0.5℃の速度で炉冷することにより前記薄板材表面に厚さ60 $\mu$ mの耐食層が形成されたステンレス鋼部材を製造した。

【0041】得られたステンレス鋼部材から実施例1と同様にX線回折用試料と断面観察用の試料を作製した。前記X線回折用試料からX線回折にて耐食層の組成を調べた。その結果、規則合金であるAl(Fe, Ni)は検出されたが、クロムを含む異種相は検出されなかった。

【0042】また、図3に前記断面観察用試料の断面図を示す。図3から明らかなように比較例1のステンレス鋼部材は耐食層22中に前記薄板材21に達する亀裂26が多数認められた。

#### 【0043】比較例2

蒸着法を用いて厚さ25 $\mu$ mの金属アルミニウム層を厚さ0.3mmのステンレス鋼(SUS310S)からなる薄板材の表面に一定量蒸着した。つづいて、前記薄板材を3%水素、残部アルゴンからなる雰囲気の中炉内に設置した後、850℃の温度にて5時間熱処理し、毎分0.25℃の速度で炉冷して前記薄板材表面に厚さ24 $\mu$ mの耐食層を形成してステンレス鋼部材を製造した。

【0044】得られたステンレス鋼部材から実施例1と同様にX線回折用試料と断面観察用の試料を作製した。前記X線回折用試料からX線回折にて耐食層の組成を調べた。その結果、規則合金であるAl(Fe, Ni)は検出されたが、クロムを多く含む異種相は検出されなかった。

【0045】また、図4に前記断面観察用試料の断面を示す。図4から明らかなように比較例2のステンレス鋼部材は耐食層22中に前記薄板材21に達する亀裂26が多数認められた。

#### 【0046】比較例3

実施例1と同様な方法により厚さ350 $\mu$ mのアルミニウム含有層を厚さ0.3mmのステンレス鋼(SUS310S)からなる薄板材の表面に形成した。つづいて、前記薄板材を3%水素、残部アルゴンからなる雰囲気の中炉内に設置した後、500℃の温度で12時間熱処理することにより前記アルミニウム含有層中のバインダを除去してアルミニウム層を形成した。さらに、660℃の温度まで昇温し、その温度にて1時間熱処理し、毎分0.25℃の速度で徐冷してステンレス鋼部材を製造した。なお、前記薄板材上に形成されたアルミニウム層の大部分は前記ステンレス鋼部材を前記炉から取り出す際に剥離された。

【0047】得られたステンレス鋼部材から実施例1と

同様にX線回折用試料と断面観察用の試料を作製した。前記X線回折用試料からX線回折にて表面の組成を調べた。その結果、規則合金であるAl (Fe, Ni) は殆ど検出されず、クロムを多く含む異種相も検出されなかった。検出されたのは、ステンレス鋼 (SUS310S) を示す $\gamma$ -Feであった。

【0048】また、前記断面観察用試料の断面からステンレス鋼 (SUS310S) からなる薄板材の表面に規則合金が島状に分布していることが確認された。一方、厚さ0.3mmのステンレス鋼 (SUS310S) からなる薄板材に実施例1～3および比較例1、2と同様な方法により厚さ60 $\mu$ mの耐食層をそれぞれ形成することによりエッジシール板を作製した。また、厚さ0.3mmのステンレス鋼 (SUS310S) からなる薄板材に比較例3と同様な方法により処理することによりエッジシール板を作製した。このエッジシール板の表面には、島状に分布した規則合金が形成されていた。得られた各エッジシール板を用いて前述した図6に示すスタック構造の熔融炭酸塩型燃料電池を組み立てた。前記各燃料電池について、常圧下、電流密度が150mA/cm<sup>2</sup>の条件下で発電試験を実施した。その結果を図5に示す。

【0049】図5から明らかなように実施例1、2の方法で耐食層が形成されたエッジシール板を組込んだ熔融炭酸塩型燃料電池は、10000時間を越えても電池電圧の劣化がほとんど見られず、0.8V以上の高い値を示すことがわかる。また、実施例3の方法で耐食層が形成されたエッジシール板を組込んだ熔融炭酸塩型燃料電池は、約8000時間から電池電圧が低下し、10000時間でエッジシール板の基材であるステンレス鋼が腐食し、腐食生成物による燃料極側のエッジシール板と、酸化剤極側のエッジシール板間の短絡が起こり、電池電圧が急激に低下した。

【0050】これに対し、比較例1～3の方法で耐食層が形成されたエッジシール板を組込んだ熔融炭酸塩型燃料電池は、5000時間以下の短い時間でエッジシール板の基材であるステンレス鋼が腐食し、腐食生成物による燃料極側のエッジシール板と酸化剤極側のエッジシール板間の短絡が起こり、電池電圧が急激に低下した。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係わるステンレス鋼部材は、優れた耐食性を有し、腐食性の強い熔融炭酸塩に直接接して使用される熔融炭酸塩型燃料電池のエッジシール板等に有効に利用できる。

【0052】また、本発明に係わる熔融炭酸塩型燃料電池用セパレータは、電解質板に接する面に耐食層が形成されているため、腐食性の強い熔融炭酸塩に直接接しても腐食しにくく、燃料電池の長寿命化、及び信頼性の向上を達成することができる。

【0053】また、本発明方法によればステンレス鋼からなる基材表面に前記基材に達する亀裂を生じることのない耐食層を形成することができ優れた耐食性を有するステンレス鋼部材を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1の耐食層が形成されたステンレス鋼薄板材からなる断面観察用試料の断面図。

【図2】 本発明の実施例2の耐食層が形成されたステンレス鋼薄板材からなる断面観察用試料の断面図。

【図3】 比較例1の耐食層が形成されたステンレス鋼薄板材からなる断面観察用試料の断面図。

【図4】 比較例2の耐食層が形成されたステンレス鋼薄板材からなる断面観察用試料の断面図。

【図5】 実施例1～3および比較例1～3と同様な方法により耐食層を表面に形成したエッジシール薄板を用いて単セルを構成し、前記単セルが組込まれた熔融炭酸塩型燃料電池における発電時間と電池電圧との関係を示す特性図。

【図6】 熔融炭酸塩型燃料電池のスタックの一部を示す断面図。

【符号の説明】

21…ステンレス鋼薄板材

22…耐食層

23…規則合金

24…規則合金

25…異種相

26…亀裂

1…電解質板

2…燃料極

3…酸化剤極

4…集電板

5…集電板

6…ガス流路

7…ガス流路

8…インターコネクタ

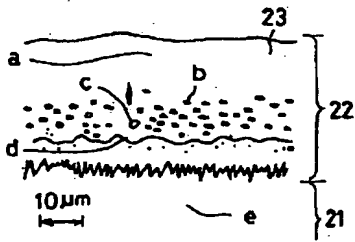
9…エッジシール板

10…エッジシール板

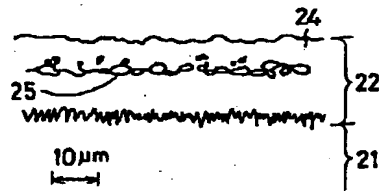
11…スプリング部材

12…スプリング部材

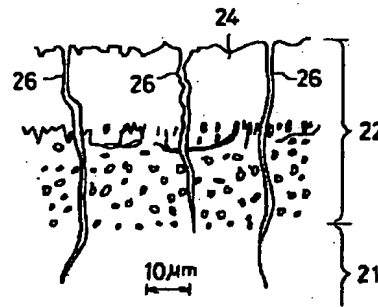
【図1】



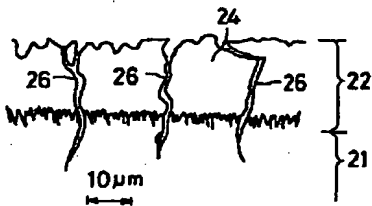
【図2】



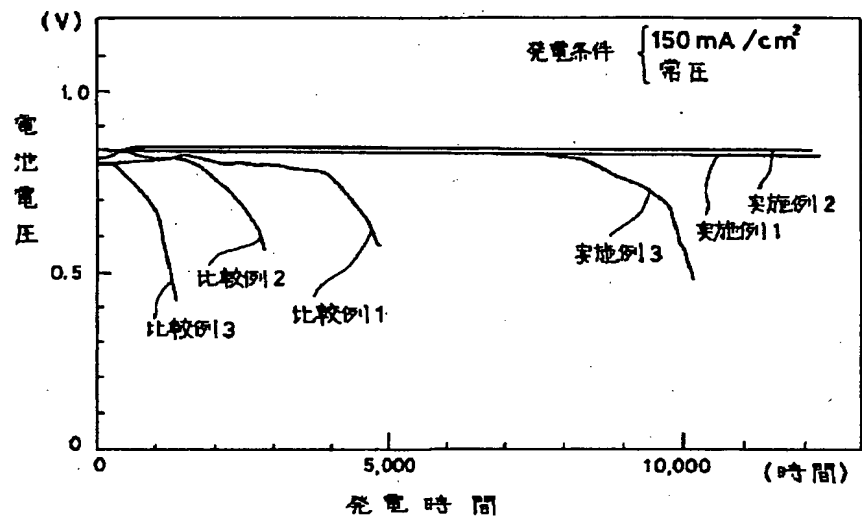
【図3】



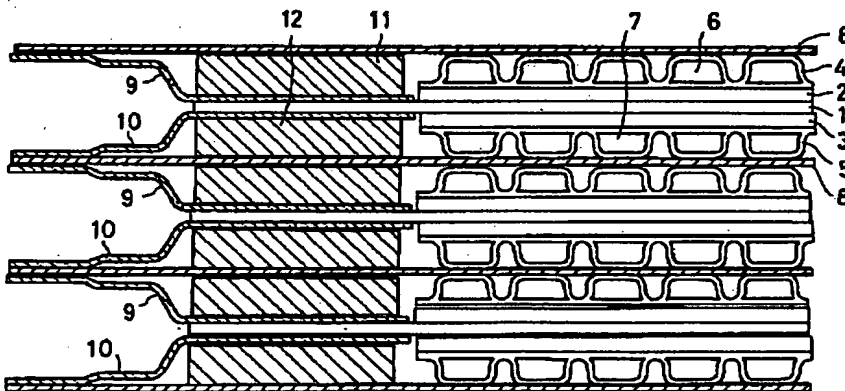
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 大図 秀行  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 中川 和明  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内